

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045432

(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-235448

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.2001

(72)Inventor : FUKUNAGA MASAO
KUROMIYA TAKAO
KUBOTA KAZUNORI
SUZUKI GOHEI
OHATA TSUMORU

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery with large capacity and less gas generation.

SOLUTION: An active material and a binder are kneaded to obtain paste A, a conductive material and a thickening agent are kneaded to obtain paste B in which the median diameter of the conductive material is 0.2-1 μm , the paste A and the paste B are mixed to obtain paste C, and the paste C is applied to a current collector, dried, then pressed to manufacture a positive electrode. As the thickening agent, a polymer containing an acrylonitrile unit and $-(\text{CH}_2)_n-$ structure (wherein, $6 \leq n$) is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-45432
(P2003-45432A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	C 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
4/04		4/04	A
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-235448 (P2001-235448)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成13年8月2日 (2001.8.2)	(72) 発明者	福永 政雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	黒宮 孝雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	100072431 弁理士 石井 和郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用正極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、ガス発生が抑制された非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 活物質と、結着剤とを混練して、ペーストAを得、導電剤と、増粘剤とを混練して、導電剤のメジアン径が0.2~1 μmであるペーストBを得、前記ペーストAと前記ペーストBとを混合して、ペーストCを得、前記ペーストCを集電体に塗着し、乾燥し、プレスすることにより正極を製造する。増粘剤には、アクリロニトリル単位およびー(CH₂)_nー構造(ただし、6 ≤ n)を含む重合体を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質と、導電剤と、結着剤と、増粘剤とを含む合剤層および前記合剤層を支持する集電体からなる非水系二次電池用正極であって、

前記増粘剤が、アクリロニトリル単位と、 $-(CH_2)_n-$ 構造（ただし、 $6 \leq n$ ）とを含む重合体からなる非水系二次電池用正極。

【請求項 2】 前記合剤層における前記増粘剤の量が、前記正極活物質 100 重量部あたり、0.1～1 重量部である請求項 1 記載の非水系二次電池用正極。

【請求項 3】 前記結着剤が、極性有機溶媒に溶解しない粒子からなる請求項 1 記載の非水系二次電池用正極。

【請求項 4】 前記合剤層における前記結着剤の量と増粘剤の量との合計が、前記正極活物質 100 重量部あたり、0.4～1.4 重量部である請求項 1 記載の非水系二次電池用正極。

【請求項 5】 前記増粘剤のモル蒸発熱を ΔH 、モル体積を V とするとき、 $\delta = (\Delta H/V)^{1/2}$ により定義される 25℃での溶解度パラメータ δ が 8.3～13.5 である請求項 1 記載の非水系二次電池用正極。

【請求項 6】 前記合剤層における前記導電剤の量は、前記正極活物質 100 重量部あたり、1～3 重量部である請求項 1 記載の非水系二次電池用正極。

【請求項 7】 前記合剤層中の活物質密度は、3.55～3.85 g/ml である請求項 1 記載の非水系二次電池用正極。

【請求項 8】 (1) 活物質と、結着剤とを混練して、ペースト A を得る工程、(2) 導電剤と、増粘剤とを混練して、導電剤のメジアン径が 0.2～1 μm であるペースト B を得る工程、(3) 前記ペースト A と前記ペースト B とを混合して、ペースト C を得る工程、(4) 前記ペースト C を集電体に塗着して極板を形成する工程、を有する非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項 9】 前記結着剤が、極性有機溶媒に溶解しない粒子からなる請求項 8 記載の非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項 10】 前記増粘剤が、アクリロニトリル単位と、 $-(CH_2)_n-$ 構造（ただし、 $6 \leq n$ ）とを含む重合体からなる請求項 8 記載の非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項 11】 前記ペースト C に含まれる前記導電剤の量を、前記活物質 100 重量部あたり、1～3 重量部に制御する請求項 8 記載の非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項 12】 前記ペースト C に含まれる前記増粘剤の量を、前記活物質 100 重量部あたり、0.1～1 重量部に制御する請求項 8 記載の非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項 13】 前記増粘剤のモル蒸発熱を ΔH 、モル体積を V とするとき、 $\delta = (\Delta H/V)^{1/2}$ により定義

される 25℃での溶解度パラメータ δ が 8.3～13.5 である請求項 8 記載の非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項 14】 前記ペースト C に含まれる水分量を、10000 ppm 以下に制御する請求項 8 記載の非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 記載の正極と、負極と、前記正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解質とを含む非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系二次電池用正極およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高容量で、ガス発生が抑制された非水系二次電池を与える正極に関する。

【0002】

【従来の技術】非水系二次電池は、正極、負極および非水電解質を具備する。正極は、正極活物質、導電剤、結着剤および増粘剤からなる正極合剤層ならびに前記正極合剤層を支持する集電体から構成される。負極は、負極活物質、結着剤および増粘剤からなる負極合剤層ならびに前記負極合剤層を支持する集電体から構成される。正極合剤層および負極合剤層は、原料混合物および極性分散媒からなるペーストを、集電体に塗着することにより形成される。極性分散媒には、水分分散媒または極性有機溶剤が用いられる。ただし、水分分散媒を用いると、極板に水分が残る、電池内で水素ガスが発生しやすいため、N-メチル-2-ピロリドン（以下 NMP という）などの極性有機溶剤が用いられることが多い。

【0003】従来から、正極合剤層の結着剤には、ポリフッ化ビニリデン（以下 PVDF という）や、ポリテトラフルオロエチレン（以下 PTFE という）が用いられている。PVDF や PTFE は、十分な結着性を得る観点から、正極合剤に多量に添加される。しかし、このように正極が多量の結着剤を含むと、正極内に十分な導電ネットワークが形成されない。そのため、カーボンブラックに代表される導電剤も、多量に用いる必要がある。従って、正極合剤層の活物質密度を高めることにより、電池の高容量化を図るには、自ずと限界がある。

【0004】本発明者らは、ペーストの分散媒に溶解せず、分散する粒子状結着剤を用いることが、活物質密度を高めるのに有効なことを見出ししている。前記結着剤には、例えば 2-エチルヘキシルアクリレートと、アクリル酸と、アクリロニトリルとの共重合体からなるゴム粒子を用いることができる。この場合、結着剤の量を大幅に低減できるため、正極の活物質密度を高めることが可能となる。ただし、粒子状結着剤は分散媒に溶解しないため、ペーストの粘度を制御する機能を有さない。そこで、少量の増粘剤をペーストに添加する必要がある。前記増粘剤は、ペーストの分散媒に溶解し得るように、一

定の極性を有することが必要である。このような増粘剤には、例えば、水酸基を有するアクリル樹脂など、極性を有する樹脂が用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】極性を有する樹脂は、NMPなどの極性分散媒との親和性が高いため、少量でペーストの性状を制御することが可能である。その反面、極性を有する樹脂は、親水性が高いため、水分を保持しやすい。水分は、極板の製造工程で乾燥により取り除くことが困難であり、電池構成後も正極内に残存する。この残存水分に起因して、電池の充電時に負極側で水素ガスが発生し、電池が膨れたりするという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題を解決し、高容量で、ガス発生が抑制された非水系二次電池を提供することを目的とする。ガス発生が抑制された非水系二次電池は、容量維持率にも優れている。

【0007】本発明は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、増粘剤とを含む合剤層および前記合剤層を支持する集電体からなる非水系二次電池用正極であって、前記増粘剤が、アクリロニトリル単位と、 $-(CH_2)_n-$ 構造（ただし、 $6 \leq n$ ）とを含む重合体からなる非水系二次電池用正極に関する。

【0008】前記合剤層における前記増粘剤の量は、前記正極活物質 100 重量部あたり、0.1～1 重量部であることが好ましい。前記結着剤は、極性有機溶媒に溶解しない粒子からなることが好ましい。前記合剤層における前記結着剤の量と増粘剤の量との合計は、前記正極活物質 100 重量部あたり、0.4～1.4 重量部であることが好ましい。前記増粘剤のモル蒸発熱を ΔH 、モル体積を V とするとき、 $\delta = (\Delta H/V)^{1/2}$ により定義される 25℃での溶解度パラメータ δ は、8.3～13.5 であることが好ましい。前記合剤層における前記導電剤の量は、前記正極活物質 100 重量部あたり、1～3 重量部であることが好ましい。前記合剤層中の活物質密度は、3.55～3.85 g/ml であることが好ましい。

【0009】本発明は、また、（１）活物質と、結着剤とを混練して、ペースト A を得る工程、（２）導電剤と、増粘剤とを混練して、導電剤のメジアン径が 0.2～1 μm であるペースト B を得る工程、（３）前記ペースト A と前記ペースト B とを混合して、ペースト C を得る工程、（４）前記ペースト C を集電体に塗着して極板を形成する工程、を有する非水系二次電池用正極の製造方法に関する。

【0010】前記結着剤には、極性有機溶媒に溶解しない粒子を用いることが好ましい。前記増粘剤には、アクリロニトリル単位と、 $-(CH_2)_n-$ 構造（ただし、 $6 \leq n$ ）とを含む重合体を用いることが好ましい。前記ペ

ースト C に含まれる前記導電剤の量は、前記活物質 100 重量部あたり、1～3 重量部に制御することが好ましい。前記ペースト C に含まれる前記増粘剤の量は、前記活物質 100 重量部あたり、0.1～1 重量部に制御することが好ましい。前記増粘剤の 25℃での溶解度パラメータ δ は、8.3～13.5 であることが好ましい。前記ペースト C に含まれる水分量は、10000 ppm 以下に制御することが好ましい。

【0011】本発明は、さらに、上記の正極と、負極と、前記正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解質とを含む非水系二次電池に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の正極は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、増粘剤とを含む合剤層および前記合剤層を支持する集電体からなる。前記正極活物質は、特に限定されないが、例えばリチウムと遷移金属との複合酸化物を用いることができる。前記複合酸化物には、例えばコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガニウム酸リチウムなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】前記導電剤は、特に限定されないが、例えばカーボンブラック、黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。カーボンブラックには、例えばアセチレンブラックを用いることができる。

【0014】前記結着剤には、極性分散媒に溶解しない粒子を用いることが好ましい。極性分散媒に溶解しない粒子は、合剤層中でも粒子状を維持できるため、少量でも十分な結着力を発揮できる。合剤に含まれる結着剤量が少量になれば、合剤層における活物質密度が高くなる。

【0015】前記粒子としては、フッ素原子を含まないゴム粒子を用いることが好ましい。前記ゴム粒子としては、特に限定されないが、例えば 2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸およびアクリロニトリルの共重合体からなるゴム粒子を用いることができる。

【0016】前記増粘剤には、アクリロニトリル単位と、 $-(CH_2)_n-$ 構造（ただし、 $6 \leq n$ ）とを含む重合体を用いることが好ましい。前記重合体は、極性有機溶媒に溶解させるのに好適な極性を有する。また、前記重合体は、適度に極性が抑えられており、水分との親和性が比較的低く、水分を保持しにくいいため、高温下等でも電池内部における正極からのガス発生が抑制される。

【0017】前記アクリロニトリル単位は、主として増粘剤の適度な極性の発現に寄与する。また、メチレン基が直鎖状に 6 つ以上連なる $-(CH_2)_6-$ 構造は、主として増粘剤の増粘作用の発現に寄与する。

【0018】増粘剤の構造は、赤外スペクトルにより同定することができる。図 1 に、増粘剤の赤外スペクトル

の一例を示す。図1において、 2235.66 cm^{-1} 付近の吸収ピークがアクリロニトリル単位に帰属される。 723.64 cm^{-1} 付近の吸収ピークは、メチレン基が直鎖状に6つ以上連なる構造に帰属される。この吸収ピークは、前記構造の横揺れ運動に基づく。

【0019】前記増粘剤のモル蒸発熱を ΔH 、モル体積を V とすると、 $\delta = (\Delta H/V)^{1/2}$ により定義される 25°C での溶解度パラメータ δ は、 $8.3 \sim 13.5$ であることが好ましい。ここで、溶解度パラメータ δ は、有機材料の極性を表す。溶解度パラメータ δ は、分子の各構成単位に与えられている数値から容易に計算できる。一方、有機材料の極性は、種々の有機溶剤に対する溶解度などから経験的に評価することもできる。計算で得られる溶解度パラメータ δ は、経験的に得られる評価とよい相関を示す。

【0020】アクリロニトリル単位と、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 構造（ただし、 $6 \leq n$ ）とを含む重合体において、 δ 値は、アクリロニトリル単位の含有率により、制御することができる。

【0021】水酸基、カルボキシル基等の極性基を含む分子の δ 値は大きくなる。逆に、エチル基、メチル基等の極性の低い基のみから構成される分子の δ 値は低くなる。 δ 値が 8.3 未満の重合体は、NMPなどの極性有機溶媒に対して濡れにくいので、ペーストの調製が困難である。一方、 δ 値が 13.5 を超える重合体は、親水性が高すぎて、水分子を保持しやすい。そのため、電池内で充電時に水素ガスが発生する。

【0022】前記合剤層における前記増粘剤の量は、前記正極活物質 100 重量部あたり、 $0.1 \sim 1$ 重量部であることが好ましい。増粘剤量が 0.1 重量部未満になると、合剤層の原料と分散媒からなるペーストの調製が困難になる。一方、増粘剤量が 1.0 重量部を超えると、増粘剤は電池反応に寄与しないので、電池容量が低下してしまう。

【0023】前記合剤層における前記結着剤の量と増粘剤の量との合計は、前記正極活物質 100 重量部あたり、 $0.4 \sim 1.4$ 重量部であることが好ましい。結着剤量と増粘剤量との合計が 0.4 重量部未満になると、極板から合剤層が剥がれやすくなる。一方、結着剤量と増粘剤量との合計が 1.4 重量部を超えると、電池の充放電反応が阻害される。

【0024】前記合剤層における結着剤量と増粘剤量との比は、使用する活物質、導電剤などの形状、比表面積、量などに依存する。結着剤量と増粘剤量との比は、ペーストの安定性と合剤層の結着性の観点から、任意に決定される。

【0025】前記合剤層における前記導電剤の量は、前記正極活物質 100 重量部あたり、 $1 \sim 3$ 重量部であることが好ましい。導電剤量が 1 重量部未満になると、合剤層中の導電性が低下し、容量維持率が低下する。一

方、導電剤量が 3 重量部を超えると、導電剤は電池反応に寄与しないため、電池容量が低下してしまう。

【0026】本発明によれば、前記合剤層の活物質密度を、 $3.55 \sim 3.85\text{ g/ml}$ にすることができる。活物質密度が 3.55 g/ml 未満では、合剤層中の導電ネットワークを長期間維持することが困難であり、電池の寿命が短くなったり、容量が不足したりする。一方、活物質密度が 3.85 g/ml を超えると、合剤層による電解液の保持が困難になる。優れた高率放電特性を得るには、合剤層の活物質密度が $3.55 \sim 3.8\text{ g/ml}$ であることがより好ましい。

【0027】次に、以下の工程（１）～（４）からなる正極の好ましい製造法について説明する。工程（１）では、活物質と、結着剤とを混練して、ペーストＡを調製する。工程（２）では、導電剤と、増粘剤とを混練して、導電剤のメジアン径が $0.2 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であるペーストＢを調製する。工程（３）では、前記ペーストＡと前記ペーストＢとを混合して、ペーストＣを調製する。工程（４）では、前記ペーストＣを集電体に塗着し、乾燥し、プレスして、極板を形成する。

【0028】工程（１）で用いる結着剤としては、活物質層の高密度化の観点から、少量で良好な結着性を得ることができる、極性有機溶媒に溶解しないゴム粒子を用いることが好ましい。前記ゴム粒子には、 2 -エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸およびアクリロニトリルの共重合体を用いることが好ましい。

【0029】カーボンブラック等の導電剤は、通常、凝集しているため、数 μm のメジアン径を有する。しかし、導電剤のメジアン径が $1\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、後工程で導電剤が水分と会合し、再凝集する。そのため、正極に水分が含まれやすく、また、導電剤の凝集により均一な重量分布を有する正極板の作製が困難になる。一方、導電剤のメジアン径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 未満になると、過分散状態であるため、正極の導電性が低下し、寿命特性が低下する。

【0030】従って、優れた特性の正極を得るには、導電剤のメジアン径を $0.2 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ に制御することが有効である。導電剤のメジアン径を $0.2 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ にまで小さくすると、その後の水分被曝によっても、導電剤が水分と会合することは困難となる。従って、均一な重量分布を有する正極板の作製が可能になるとともに、水分の電池内への持ち込みを最小限に抑えることができる。均一な重量分布を有する正極板を用いれば、負極でのリチウム析出による不具合も回避できる。

【0031】導電剤のメジアン径を $0.2 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ にする場合、活物質の存在下で導電剤に剪断力を付与することは、できるだけ避ける必要がある。活物質と導電剤とを混合してから導電剤のメジアン径が $0.2 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ になるまで混合物を混練すると、活物質粒子が導電剤との衝突で粉砕されてしまい、諸特性のバランスのよい電池

を得ることができない。

【0032】そこで、工程(2)において、予め導電剤と増粘剤とを含む高分散なペーストBを調製する。そして、ペーストBをペーストAと混合することにより、活物質粒子の破壊を抑制する。なお、導電剤とともに混練する成分として増粘剤を選択する理由は、増粘効果により、ペーストにより強い剪断力がかかり、導電剤の分散を効率よく行えるからである。

【0033】ペーストBの調製に、増粘剤として、アクリロニトリル単位と、 $-(CH_2)_n-$ 構造とを含む重合体を用いると、正極に持込まれる水分量は、さらに低減される。従って、充放電に伴う電池の膨れも一層起こりにくくなる。

【0034】ペーストBの調製においては、NMPなどの極性有機溶媒を分散媒として用いることが好ましい。ペーストBの調製には、特に限定されないが、例えばビーズミル、ペイントシェーカー、ニーダー、三本ロール、二本ロールなどを用いることができる。

【0035】ペーストCに含まれる導電剤の量は、活物質100重量部あたり、1~3重量部であることが好ましい。導電剤量が1重量部未満になると、合剤層中の導電性が低下し、電池の容量維持率が低下する。一方、導電剤量が3重量部を超えると、合剤層の活物質密度が低下し、電池容量が低下する。

【0036】ペーストCに含まれる増粘剤の量は、活物質100重量部あたり、0.1~1重量部であることが好ましい。増粘剤量が0.1重量部未満では、ペーストCの調製が困難である。一方、増粘剤量が1.0重量部を超えると、合剤層の活物質密度が低下し、電池容量が低下する。

【0037】ペーストCに含まれる水分量は、1000ppm以下、さらには5000ppm以下に制御することが好ましい。水分量が10000ppmを超えると、ペーストC中での導電剤の分散性が急激に低下し、導電剤が再凝集しやすくなる。その結果、ペーストCの粘度が上昇し、ペーストCを集電体に均一に塗工することが困難になる。

【0038】ペーストCの集電体への塗工には、例えばダイコーター、コンマコーター、リバースロールコーターなどを用いることができる。

【0039】本発明で用いる負極は、負極活物質と、結着剤等とを含む合剤層および前記合剤層を支持する集電体からなる。負極活物質には、特に限定されないが、例えば有機高分子化合物、コークス、ピッチ等を焼成することにより得られる炭素材料、人造黒鉛、天然黒鉛等を用いることができる。前記有機高分子化合物には、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等を用いることができる。結着剤等には、従来から用いられているものを、特に限定なく用いることができる。負極板の製造工程も従来通りでよい。

【0040】本発明で用いる非水電解質は、非水溶媒に溶質を溶解することにより調製できる。前記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジクロロエタン、1,3-ジメトキシエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1,4-ジオキサン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】前記溶質としては、例えば、過塩素酸リチウム、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、トリフルオロメタルスルホン酸リチウム、ビストリフルオロメチルスルホンイミドリチウム等のリチウム塩を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0042】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳しく説明する。

《実施例1》以下の実験では、ペーストC1の調製の可否および極板からの合剤層の剥がれを調べた。続いて、得られた電池の初期容量、高率放電特性、容量維持率およびガス発生量について評価した。

【0043】電池1

(i) ペーストAの調製

活物質には、コバルト酸リチウムを用いた。結着剤には、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸およびアクリロニトリルの共重合体からなるゴム粒子(以下結着剤Aという)を用いた。分散媒には、NMPを用いた。コバルト酸リチウムを100g、結着剤Aを0.4gおよび適量のNMPを混合し、固形分濃度84重量%のペーストA1を得た。

【0044】(ii) ペーストB1の調製

増粘剤には、アクリロニトリル単位と、 $-(CH_2)_n-$ 構造($6 \leq n$)とを含む共重合体(増粘剤A1)を用いた。 $-(CH_2)_n-$ 部分とアクリロニトリル単位との比率は、溶解度パラメータ δ が9.5になるように調整した。導電剤には、アセチレンブラックを用いた。増粘剤A1を0.4g、アセチレンブラックを2gおよび適量のNMPを混合し、固形分濃度20重量%で、導電剤のメジアン径が0.5 μm のペーストB1を得た。

【0045】(iii) ペーストC1の調製

ペーストA1をペーストB1とともに混練し、ペーストC1を得た。ペーストA1~C1の調製は乾燥空気中で

行い、ペーストC1中の水分量を3000ppmに制御した。

【0046】(iv) ペーストC1の塗工

ペーストC1を、アルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥した後、所定厚さにプレスし、所定寸法に切断することで、正極板を完成した。正極板の合剤層における活物質密度は、3.65g/mlであった。なお、ペーストC1の塗布は乾燥空気中で行った。

【0047】(v) 負極板の調製

負極活物質には、人造塊状黒鉛を用いた。結着剤には、スチレン-ブタジエン-メタアクリル酸エステル共重合体を用いた。増粘剤には、カルボキシメチルセルロースを用いた。分散媒には水を用いた。人造塊状黒鉛100g、スチレン-ブタジエンゴム-メタアクリル酸エステル共重合体を1g、カルボキシメチルセルロースを1gおよび適量の水を混合して、負極合剤ペーストを得た。この負極合剤ペーストを、銅箔からなる集電体の両面に塗工し、乾燥した後、所定厚さにプレスし、所定寸法に切断することで、負極板を完成した。

【0048】(vi) 二次電池の製造

得られた正極板と負極板との間に厚さ20μmのポリエチレン製セパレータを配置し、捲回することにより、スパイラル断面が長楕円である電極群を構成した。前記電極群は、厚さ5mm、幅30mm、高さ48mmのアルミニウム製の角型電池缶に充填した。次いで、電池缶に電解液を注液することで、約750mAhの容量を有する非水系二次電池を得た。前記電解液は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチレンカーボネートを体積比1:1:1で含む混合溶媒に、LiPF₆を0.95mol/lの濃度で溶解して調製した。前記電極群の厚さは、角型電池缶の内寸の95%になるように調整した。また、正極板の空隙率は、20%に調整した。したがって、以下の実施例では、各電池毎に理論容量が少しずつ異なる。

【0049】電池2

-(CH₂)₂-。一部分とアクリロニトリル単位との比率を、溶解度パラメータδが8.3になるように調整した共重合体(増粘剤A2)を用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0050】電池3

-(CH₂)₂-。一部分とアクリロニトリル単位との比率を、溶解度パラメータδが11.3となるように調整した共重合体(増粘剤A3)を用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0051】電池4

-(CH₂)₂-。一部分とアクリロニトリル単位との比率を、溶解度パラメータδが13.5となるように調整した共重合体(増粘剤A4)を用いたこと以外、材料およ

び作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0052】電池5

増粘剤A1の量を0.1gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0053】電池6

増粘剤A1の量を0.7gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0054】電池7

増粘剤A1の量を1gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0055】電池8

結着剤Aの量を0.2g、増粘剤A1の量を0.2gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0056】電池9

0.4gの結着剤Aの代わりに1gのPVDFを用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。正極板の合剤層における活物質密度は、3.57g/mlであった。

【0057】電池10

アセチレンブラックの量を1gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0058】電池11

アセチレンブラックの量を3gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0059】電池12

正極板の合剤層における活物質密度を3.85g/mlとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0060】電池13

正極板の合剤層における活物質密度を3.80g/mlとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0061】電池14

正極板の合剤層における活物質密度を3.55g/mlとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0062】電池15

-(CH₂)₂-。一部分とアクリロニトリル単位との比率を、溶解度パラメータδが7.9となるように調整した共重合体(増粘剤A5)を用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池の作製を試みた。しかし、ペーストC1が不均一で流動性のない状態であったため、正極板および非水系二次電池は作

製できなかった。

【0063】電池16

—(CH₂)—部分とアクリロニトリル単位との比率を、溶解度パラメータδが1.4.2となるように調整した共重合体(増粘剤A6)を用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0064】電池17

増粘剤A1の量を0.05gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池の作製を試みた。しかし、ペーストC1が不均一で流動性のない状態であったため、正極板および非水系二次電池は作製できなかった。

【0065】電池18

結着剤Aの量を1g、増粘剤A1の量を1gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0066】電池19

増粘剤A1の量を1.2gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0067】電池20

アセチレンブラックの量を0.5gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0068】電池21

アセチレンブラックの量を4gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0069】電池22

正極板の合剤層における活物質密度を3.90g/mlとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の*

*条件で非水系二次電池を作製した。

【0070】電池23

正極板の合剤層における活物質密度を3.50g/mlとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0071】電池24

0.4gの結着剤Aの代わりに3gのPVDFを用い、増粘剤は何も用いなかったこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。正極板の合剤層における活物質密度は、3.4g/mlであった。

【0072】電池25

結着剤Aの量を0.1g、増粘剤A1の量を0.2gとしたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0073】電池26

0.4gの増粘剤A1の代わりに0.4gの水酸基を側鎖として有するポリアクリル樹脂(増粘剤B)を用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。正極板の合剤層における活物質密度は、3.65g/mlであった。なお、増粘剤Bの溶解度パラメータδは、1.4であった。

【0074】電池27

0.4gの結着剤Aの代わりに1gのPVDFを用い、0.4gの増粘剤A1の代わりに0.4gの増粘剤Bを用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。正極板の合剤層における活物質密度は、3.57g/mlであった。電池1～27の詳細を表1に示す。

【0075】

【表1】

電池	結着剤	結着剤量(g)	増粘剤	増粘剤量(g)	メジアン径(μm)	導電剤量(g)	増粘剤のδ
1	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5
2	A	0.4	A2	0.4	0.5	2	8.3
3	A	0.4	A3	0.4	0.5	2	11.3
4	A	0.4	A4	0.4	0.5	2	13.5
5	A	0.4	A1	0.1	0.5	2	9.5
6	A	0.4	A1	0.7	0.5	2	9.5
7	A	0.4	A1	1	0.5	2	8.5
8	A	0.2	A1	0.2	0.5	2	9.5
9	PVDF	1	A1	0.4	0.5	2	9.5
10	A	0.4	A1	0.4	0.5	1	9.5
11	A	0.4	A1	0.4	0.5	3	9.5
12	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5
13	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5
14	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5
15	A	0.4	A5	0.4	0.5	2	7.9
16	A	0.4	A6	0.4	0.5	2	14.2
17	A	0.4	A1	0.05	0.5	2	9.5
18	A	1	A1	1	0.5	2	9.5
19	A	0.4	A1	1.2	0.5	2	8.5
20	A	0.4	A1	0.4	0.5	0.5	9.5
21	A	0.4	A1	0.4	0.5	4	8.5
22	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5
23	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5
24	PVDF	3	—	—	0.5	2	—
25	A	0.1	A1	0.2	0.5	2	9.5
26	A	0.4	B	0.4	0.5	2	14
27	PVDF	1	B	0.4	0.5	2	14

【0076】上記電池および電池の作製に用いたペーストC1について以下の評価を行った。

(1) ペーストC1の塗工

ペーストA1とペーストB1とを混練して得られたペーストC1の状態を観察し、ペーストC1が集電体に塗工可能か否かを調べた。ペーストC1が集電体に塗工可能な場合には正極板を作製し、合剤層の活物質密度を求めた。結果を表2に示す。ただし、正極板を作製できなかった場合には表2の活物質密度の欄に“—”を表示した。

【0077】(2) 合剤層の剥離

ペーストC1を集電体に塗工した直後、プレスする前の極板を観察し、合剤層の剥離の有無を調べた。結果を表2に示す。

【0078】(3) 電池の初期容量

電池を380mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、380mAの定電流で3.0Vになるまで放電する充放電サイクルを10回繰り返した。充放電は20℃の恒温槽の中で行った。そして、10回目のサイクルで得られた放電容量を初期容量とした。結果を表2に示す。なお、全ての電池の初期容量が設計容量である750mAに近い容量を有していた。

【0079】(4) 高率放電特性

*

* 電池を750mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、150mAの定電流で3.0Vになるまで放電した時の容量に対する、電池を750mAの定電流で4.2Vになるまで充電した後、1500mAの定電流で3.0Vになるまで放電した時の容量の比を100分率で求めた。充放電は20℃の恒温槽の中で行った。結果を表2に示す。

【0080】(5) 容量維持率

電池を750mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、750mAの定電流で3.0Vになるまで放電する充放電サイクルを400回繰り返した。そして、1回目のサイクルで得られた放電容量に対する、400回目のサイクルで得られた放電容量の比を100分率で求めた。充放電は20℃の恒温槽の中で行った。結果を表2に示す。

【0081】(6) ガス発生量

電池を85℃の恒温槽内に3日間保存した後、電池内部で発生したガスをラミネートチューブ内に誘導して、その組成と量をガスクロマトグラフィーで測定した。発生したガス量を表2に示す。

【0082】

【表2】

電池	ペーストC1の 塗工	活物質密度 (g/ml)	合剤層の剥離	初期容量(mAh)	高率放電特性 (%)	容量維持率(%)	ガス量(ml)
1	可	3.65	なし	752	91	84	0.5
2	可	3.65	なし	752	90	83	0.3
3	可	3.65	なし	752	91	83	0.6
4	可	3.65	なし	752	90	83	0.9
5	可	3.65	なし	758	92	78	0.5
6	可	3.65	なし	747	91	85	0.5
7	可	3.65	なし	741	90	84	0.8
8	可	3.65	なし	760	91	78	0.4
9	可	3.67	なし	744	90	82	0.5
10	可	3.65	なし	768	92	77	0.5
11	可	3.65	なし	738	90	84	0.5
12	可	3.65	なし	779	79	88	0.5
13	可	3.8	なし	767	82	85	0.5
14	可	3.66	なし	737	93	78	0.5
15	不可	-	-	-	-	-	-
16	可	3.65	なし	752	92	83	2.1
17	不可	-	-	-	-	-	-
18	可	3.65	なし	735	81	73	0.4
19	可	3.65	なし	741	80	74	0.5
20	可	3.65	なし	775	89	71	0.4
21	可	3.65	なし	724	93	83	0.4
22	可	3.9	なし	767	68	88	0.5
23	可	3.6	なし	729	93	69	0.5
24	可	3.4	なし	739	80	81	0.5
25	可	-	有り	-	-	-	-
26	可	3.65	なし	751	80	85	2.3
27	可	3.57	なし	744	90	82	2.2

【0083】表2において、電池1、9、24、26および27の比較から、次のことがわかる。電池24のように従来のP V D Fを結着剤として用い、増粘剤を用いないと、電池の高容量化が困難である上、諸特性が劣化しやすい。これは正極活物質の表面をP V D Fが被覆しているためと考えられる。また、増粘剤Bを用いた電池26および27は、電池の膨れが大きい。これは、増粘剤Bの親水性が高すぎるため、水分が電池内に持ち込まれたことによる。この水分は塗工やその後の乾燥工程で取り除くことは困難であり、電池構成後も正極板内に引き続き残存する。その結果、充電時に負極側から水素ガスが発生し、電池が膨れると考えられる。これに対し、増粘剤A1を用いた電池1および9のガス発生量は少なくなっている。また、電池1の容量および容量維持率の方が、電池9よりも優れているのは、電池1の結着剤AがNMPに溶解しない粒子からなるためである。

【0084】電池1、5～7、17および19の比較からは、次のことがわかる。電池17のように増粘剤量が少ないと、十分な増粘効果が得られないため、ペーストC1が分離してしまい、集電体への塗工ができなくなる。一方、電池19のように増粘剤が多いと、増粘剤で正極活物質が被覆されすぎるため、電池特性が全般的に低下する。したがって、増粘剤量は、活物質100重量部あたり、0.1～1重量部が好ましい。

【0085】電池1、7、8、18および25の比較からは、次のことがわかる。電池25のように結着剤と増粘剤との合計量が少ないと、結着力が不十分になり、合剤層の剥離が起こりやすい。一方、電池18のように結

着剤と増粘剤との合計量が多いと、これらで正極活物質が被覆されすぎるため、電池特性が全般的に低下する。したがって、結着剤と増粘剤との合計量は、活物質100重量部あたり、0.4～1.4重量部が好ましい。

【0086】電池1～4、15および16の比較からは、次のことがわかる。電池15のように増粘剤の溶解度パラメータ δ が小さすぎると、増粘効果が小さいためペーストC1が分離してしまい、ペーストC1の集電体への塗工ができなくなる。一方、電池16のように増粘剤の溶解度パラメータ δ が大きすぎると、増粘剤が水を保持しやすいため、高温保存時のガス発生量が多くなる。したがって、増粘剤の溶解度パラメータ δ は、8.3～13.5が好ましい。

【0087】電池1、10、11、20および21の比較からは、次のことがわかる。電池20のように導電剤量が少なすぎると、容量維持率が低下する。一方、電池21のように導電剤量が多すぎると、電池容量が小さくなる。したがって、導電剤量は、活物質100重量部あたり、1～3重量部が好ましい。

【0088】電池1、12～14、22および23の比較からは、次のことがわかる。電池22のように活物質密度が大きすぎると、合剤層に電解液が浸透しにくいいため、高率放電特性が低下する。一方、電池23のように活物質密度が小さすぎると、合剤層内の導電ネットワークが不十分になり、容量維持率が低下し、電池容量も小さくなる。したがって、正極板の合剤層の活物質密度は、3.55～3.85 g/mlが好ましい。

【0089】《実施例2》以下の実験では、ペーストC

1の調製の可否および正極板の厚さのバラツキについて調べた。続いて、得られた電池の初期容量、容量維持率、保存時のガス発生量および安全性について評価した。

【0090】電池28

実施例1の電池1と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【0091】電池29

ペーストB1の調製において、導電剤のメジアン径が0.2 μ mになるまで増粘剤A1とアセチレンブラックとを混練したこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0092】電池30

ペーストB1の調製において、導電剤のメジアン径が1 μ mになるまで増粘剤A1とアセチレンブラックとを混練したこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【0093】電池31

実施例1の電池10と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【0094】電池32

実施例1の電池11と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【0095】電池33

実施例1の電池5と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【0096】電池34

実施例1の電池7と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【0097】電池35

実施例1の電池2と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【0098】電池36

実施例1の電池4と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【0099】電池37

ペーストC1に含まれる水分量を500ppmに調整したこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【00100】電池38

ペーストC1に含まれる水分量を5000ppmに調整したこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【00101】電池39

* ペーストC1に含まれる水分量を10000ppmに調整したこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【00102】電池40

ペーストB1の調製において、導電剤のメジアン径が0.1 μ mになるまで増粘剤A1とアセチレンブラックとを混練したこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【00103】電池41

ペーストB1の調製において、導電剤のメジアン径が1.5 μ mになるまで増粘剤A1とアセチレンブラックとを混練したこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【00104】電池42

実施例1の電池20と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【00105】電池43

実施例1の電池21と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

20 【00106】電池44

実施例1の電池17と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【00107】電池45

実施例1の電池19と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。

【00108】電池46

0.4gの増粘剤A1の代わりに0.4gの溶解度パラメータ δ が7.9のポリエチレンを用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

30

【00109】電池47

0.4gの増粘剤A1の代わりに0.4gの溶解度パラメータ δ が14のポリアクリロニトリルを用いたこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

【00110】電池48

ペーストC1に含まれる水分量を15000ppmに調整したこと以外、材料および作製手順は電池1と同様の条件で非水系二次電池を作製した。

40

【00111】電池49

実施例1の電池24と全く同じ構成の非水系二次電池を作製した。電池28～49の詳細を表3に示す。

【00112】

【表3】

*

電池	粘着剤	粘着剤量(g)	増粘剤	増粘剤量(g)	メジアン径 (μm)	導電剤量(g)	増粘剤の δ	ペーストC1の 水分(ppm)
28	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5	3000
29	A	0.4	A1	0.4	0.2	2	9.5	3000
30	A	0.4	A1	0.4	1	2	9.5	3000
31	A	0.4	A1	0.4	0.5	1	9.5	3000
32	A	0.4	A1	0.4	0.5	3	9.5	3000
33	A	0.4	A1	0.1	0.5	2	9.5	3000
34	A	0.4	A1	1	0.5	2	9.5	3000
35	A	0.4	A2	0.4	0.5	2	8.3	3000
36	A	0.4	A4	0.4	0.5	2	13.5	3000
37	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5	500
38	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5	5000
39	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5	10000
40	A	0.4	A1	0.4	0.1	2	9.5	3000
41	A	0.4	A1	0.4	1.5	2	9.5	3000
42	A	0.4	A1	0.4	0.6	0.5	9.5	3000
43	A	0.4	A1	0.4	0.5	4	9.5	3000
44	A	0.4	A1	0.05	0.5	2	9.5	3000
45	A	0.4	A1	1.2	0.5	2	9.5	3000
46	A	0.4	ポリエチレン	0.4	0.5	2	7.9	3000
47	A	0.4	ポリアクリロニトリル	0.4	0.5	2	14	3000
48	A	0.4	A1	0.4	0.5	2	9.5	15000
49	PVDF	3	—	—	0.5	2	—	3000

【00113】上記電池および電池の作製に用いたペーストC1について以下の評価を行った。

(1) ペーストC1の塗工

ペーストA1とペーストB1とを混練して得られたペーストC1の状態を観察し、ペーストC1が集電体に塗工可能かを調べた。結果を表4に示す。

【00114】(2) 正極板の厚さのバラツキ

正極板を基盤目状に33区画に区切り、その区切り線の交点(計20点)における極板の厚さをそれぞれ測定した。得られた厚さのバラツキを標準偏差 σ (%)で表した。結果を表4に示す。

【00115】(3) 電池の初期容量

電池を380mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、380mAの定電流で3.0Vになるまで放電する充放電サイクルを10回繰り返した。充放電は20℃の恒温槽の中で行った。そして、10回目のサイクルで得られた放電容量を初期容量とした。結果を表4に示す。なお、全ての電池の初期容量が設計容量である750mAに近い容量を有していた。

【00116】(4) 容量維持率

電池を750mAの定電流で電池電圧が4.2Vになる*

*まで充電した後、750mAの定電流で3.0Vになるまで放電する充放電サイクルを400回繰り返した。そして、1回目のサイクルで得られた放電容量に対する、400回目のサイクルで得られた放電容量の比を100分率で求めた。充放電は20℃の恒温槽の中で行った。結果を表4に示す。

【00117】(5) ガス発生量

電池を85℃の恒温槽内に3日間保存した後、電池内部で発生したガスをラミネートチューブ内に誘導して、その組成および量をガスクロマトグラフィーで測定した。発生したガス量を表4に示す。

30 【00118】(6) 安全性

3Cの一定電流で電池を過充電状態になるまで充電し、電池表面温度が80℃になった時点で充電を止めた。その後、表面温度が90℃未満までしか上昇しなかった電池は安全性を可と評価した。一方、表面温度が90℃以上に上昇した電池は安全性を不可と評価した。結果を表4に示す。

【00119】

【表4】

電池	ペーストC1の 塗工	厚さのパラツキ(%)	初期容量(mAh)	容量維持率(%)	ガス量(ml)	安全性
28	可	0.29	752	80	0.5	可
29	可	0.31	752	84	0.6	可
30	可	0.41	752	83	0.5	可
31	可	0.30	788	77	0.5	可
32	可	0.35	738	84	0.6	可
33	可	0.33	758	78	0.5	可
34	可	0.31	741	84	0.6	可
35	可	0.44	752	83	0.3	可
36	可	0.23	752	83	0.9	可
37	可	0.27	752	82	0.4	可
38	可	0.51	752	81	0.5	可
39	可	0.62	752	77	0.5	可
40	可	0.24	752	71	0.4	可
41	可	2.1	752	72	0.5	不可
42	可	0.28	775	71	0.4	可
43	可	0.36	724	83	0.4	可
44	不可	-	781	-	-	-
45	可	0.31	741	74	0.5	可
46	不可	-	775	-	-	-
47	可	0.22	775	83	2.2	可
48	可	3.6	775	79	0.8	不可
49	可	0.28	738	81	0.5	可

【00120】表4から以下のことがわかる。電池49のように、結着剤にPVDFを用いると、初期容量が低くなる。これは、PVDFの場合、結着性の観点から多量に合剤に添加する必要があるため、活物質がPVDFで被覆されすぎ、反応性が低下することによる。一方、ゴム粒子からなる結着剤Aを用いると、PVDFを用いる場合に比べて容量が概ね向上する。ただし、増粘剤の選定には留意を要する。

【00121】電池47のように、増粘剤として溶解度パラメータ δ の大きなポリアクリロニトリルを用いると、多量のガスを発生する。これは、ポリアクリロニトリルの親水性が高すぎるため、正極に水分が持ち込まれやすいためである。なお、採取されたガスをガスクロマトグラフィにて分析したところ、全ガスの70%に相当する1.5mlは水素ガスであった。このことから増粘剤に保持された水分の分解が、ガス発生の大いなる要因であることがわかる。

【00122】逆に、電池46のように、増粘剤として溶解度パラメータ δ の小さなポリエチレンを用いると、ペーストC1の調製が困難で、ペーストC1の集電体への塗工が不可能になる。これは、溶解度パラメータ δ の小さなポリエチレンは、NMPへ溶解しにくいからである。これらの結果から、増粘剤の溶解度パラメータ δ は8.3～13.5が好ましいことがわかる。

【00123】電池44のように増粘剤の量が少ないと、ペーストC1の調製やペーストC1の集電体への塗工が困難になる。一方、電池45のように増粘剤が多いと、活物質がPVDFで被覆されすぎ、反応性が低下し、容量維持率が低下する。このことから、増粘剤の量は、活物質100重量部あたり、0.1～1重量部が好ましいことがわかる。

【00124】溶解度パラメータ δ が8.3～13.5の増粘剤は、アクリル系樹脂に比べてNMPへの分散性が劣る。増粘剤を導電剤とあらかじめ混練する場合、増粘剤のNMPへの分散性を向上させる効果も得られる。具体的には、電池28～30に示されるように、導電剤のメジアン径が0.2～1 μ mになるまで、増粘剤と導電剤とを混練しておくことが有効である。電池41のように導電剤のメジアン径が大きい、すなわち導電剤の分散性が不充分であると、増粘剤のNMPへの分散性が悪くなるとともに、ペーストC1を集電体に塗工して得られる正極板の厚さにバラツキが生じやすい。

【00125】正極板の厚さのバラツキが大きいと、対向する負極に悪影響を及ぼす。正極の厚さの大きい部分と対向する負極部分では、負極活物質である炭素材料に吸蔵されなかったリチウムが析出しやすい。析出したリチウムは、容量維持率を低下させたり、電池の加熱を促すことがある。ただし、電池40のように導電剤のメジアン径を小さくし過ぎると、導電剤による伝導ネットワークが十分に形成されず、却って容量維持率が低下する。

【00126】電池42のように導電剤量が少ないと、正極の導電性が不充分になり、容量維持率が低下する。一方、電池43のように導電剤量が多すぎると、電池容量が低下する。このことから、導電剤量は、活物質100重量部あたり、1～3重量部が好ましいことがわかる。

【00127】上述のように、ペースト中の導電剤の分散状態を制御し、増粘剤の溶解度パラメータ δ やその量を適性範囲に制御する他、ペースト中の水分量を管理することも重要である。ペースト中の水分量が大きくなると、導電剤の凝集により、ペーストの粘度が急激に上昇し、集電体への塗工時に不具合を生じる。電池48のよ

うに水分量が多いペーストを用いると、ペースト中で導電剤が再凝集を起こし、ペーストの集電体への均一な塗工が困難になる。そして、電池の容量維持率や安全性の低下を招く。従って、本発明のように増粘剤の溶解度パラメータを制御する場合には、水分の管理も重要である。電池38および電池39からわかるように、ペーストの水分量を10000ppm以下、さらには5000ppm以下に制御することにより、高い容量維持率を有する電池を得ることが可能になる。

【00128】

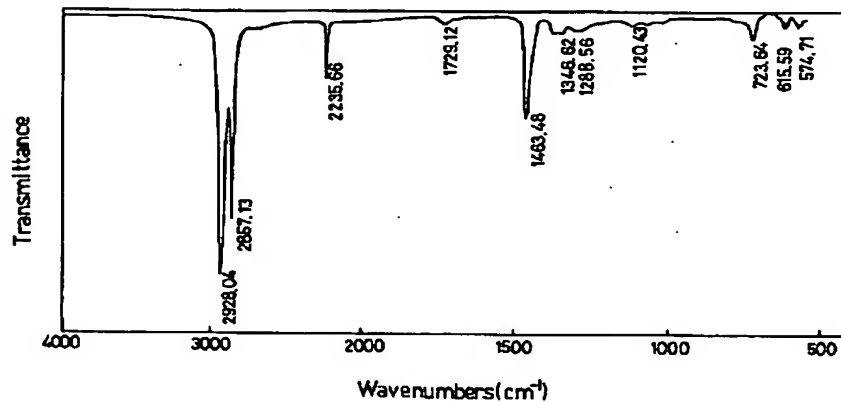
【発明の効果】以上のように、本発明によれば、高容量で、ガス発生が抑制された非水系二次電池を得ることが*

できる。すなわち、所定の増粘剤を用いれば、高容量の電池を得ることができ、所定のゴム粒子からなる結着剤を用いれば、さらに高容量の電池を得ることができる。また、正極の製造の際に、導電剤と増粘剤とを予め導電剤のメジアン径が0.2~1 μ mになるまで混練すれば、水分の含有量が少なく、均一な重量分布を有する正極板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】アクリロニトリル単位と、 $-(CH_2)-$ 構造を含む重合体からなる増粘剤の一例の赤外スペクトルである。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 久保田 和典
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 鈴木 剛平
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 大畠 積
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

※ F ターム (参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK18 AL06
AL07 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ08 CJ22 DJ08 DJ16 EJ04
EJ12 HJ00 HJ01 HJ05 HJ08
5H050 AA07 AA08 BA15 CA08 CA09
CA29 CB07 CB08 DA10 DA11
DA14 EA08 EA23 FA17 GA10
GA22 HA00 HA01 HA05 HA08

※ 40